

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-197818

(P 2 0 0 0 - 1 9 7 8 1 8 A)

(43) 公開日 平成12年 7 月 18 日 (2000. 7. 18)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B01J 20/26		B01J 20/26	D
A61L 15/00		A61L 15/00	
B01J 20/30		B01J 20/30	
C08J 3/24	CEY	C08J 3/24	CEY Z
C08K 5/353		C08K 5/353	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全14頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-311488

(22) 出願日 平成11年11月 1 日 (1999. 11. 1)

(31) 優先権主張番号 特願平10-314351

(32) 優先日 平成10年11月 5 日 (1998. 11. 5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 長砂 欣也

大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 藤野 真一

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(74) 代理人 100073461

弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

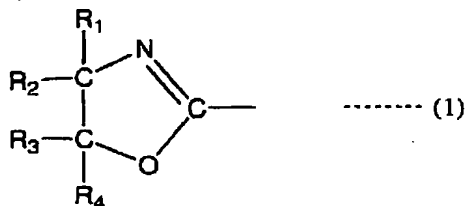
(54) 【発明の名称】 吸水剤およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安全性の高い架橋剤を用いて、無加圧下の吸収倍率と加圧下の吸収倍率、加圧下のブロッキング率にも優れた、衛生材料等に用いる場合に吸水性樹脂の重量% (樹脂濃度) を高くしても優れた吸収特性を示すことができる吸水剤の製造方法および吸水剤を提供する。

【解決手段】 吸水性樹脂に下記一般式 (1) で表わされる構造単位を 3 個以上有するオキサゾリン化合物を混合、処理する。

【化 1】

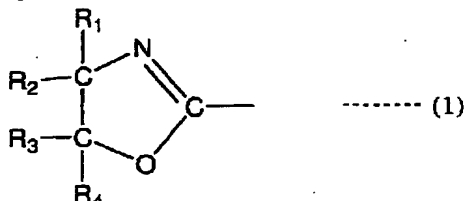


(式中 R₁ ~ R₄ は別個に水素原子、アルキル基、芳香族基、ハロゲン基、置換アルキル基又は置換芳香族基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 吸水性樹脂に下記一般式(1)で表わされる構造単位を3個以上有するオキサゾリン化合物を混合、処理することを特徴とする、吸水剤の製造方法。

【化1】



(式中R₁～R₄は別個に水素原子、アルキル基、芳香族基、ハロゲン基、置換アルキル基又は置換芳香族基を表す。)

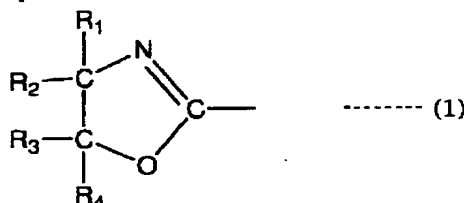
【請求項2】 前記オキサゾリン化合物が共重合体である、請求項1に記載の吸水剤の製造方法。

【請求項3】 前記吸水性樹脂より前記オキサゾリン化合物が塩基性である、請求項1または2に記載の吸水剤の製造方法。

【請求項4】 酸性吸水性樹脂と塩基性オキサゾリン化合物よりなる吸水性樹脂組成物。

【請求項5】 下記一般式(1)で表わされる構造単位を3個以上有する(共)重合体の水溶液または水分散液よりなる、吸水性樹脂用架橋剤。

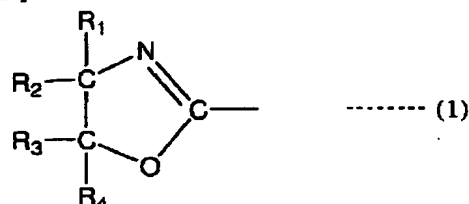
【化2】



(式中R₁～R₄は別個に水素原子、アルキル基、芳香族基、ハロゲン基、置換アルキル基又は置換芳香族基を表す。)

【請求項6】 吸水性樹脂と下記一般式(1)で表わされる構造単位を3個以上有するオキサゾリン化合物よりなる吸水剤。

【化3】



(式中R₁～R₄は別個に水素原子、アルキル基、芳香族基、ハロゲン基、置換アルキル基又は置換芳香族基を表す。)

【請求項7】 加圧下の吸収倍率が25(g/g)以上、加圧下のブロッキング率が20重量%以下の吸水剤。

【請求項8】 オキサゾリン化合物で架橋処理された、無

加圧下の吸収倍率が30(g/g)以上、加圧下の吸収倍率が25(g/g)以上の吸水剤。

【請求項9】 請求項6から8までのいずれかに記載の吸水剤を含む衛生材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば、紙オムツ(使い捨てオムツ)や生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料に好適に用いられる、吸水剤の製造方法および吸水性樹脂(吸水材)組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料には、その構成材として、体液を吸収させることを目的とし、親水性樹脂としての吸水性樹脂が幅広く使用されている。上記の吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体ケン化物、アクリロニトリル共重合体若しくはアクリルアミド共重合体の加水分解物又はこれらの架橋体、及びカチオン性モノマーの架橋体等が知られている。

【0003】 上記の吸水性樹脂が備えるべき特性としては、体液等の水性液体に接した際の優れた吸水量や吸収速度、通液性、膨潤ゲルのゲル強度、水性液体を含んだ基材から水を吸い上げる吸引力等が挙げられる。しかしながら、これらの諸特性間の関係は必ずしも正の相関関係を示さず、例えば、無加圧下の吸収倍率の高いものほど加圧下の吸収特性は低下してしまう。

【0004】 このような、吸水性樹脂の無加圧および加圧下の吸収倍率等の吸水諸特性をバランス良く改良する方法として吸水性樹脂の表面近傍を架橋する技術が知られており、これまでに様々な方法が開示されている。例えば、架橋剤として、多価アルコールを用いる方法(特開昭58-180233号公報、特開昭61-16903号公報)、多価グリシジル化合物、多価アジリジン化合物、多価アミン化合物、多価イソシアネート化合物を用いる方法(特開昭59-189103号公報)、グリオキシサルを用いる方法(特開昭52-117393号公報)、多価金属を用いる方法(特開昭51-136588号公報、特開昭61-257235号公報、特開昭62-7745号公報)、シランカップリング剤を用いる方法(特開昭61-211305号公報、特開昭61-252212号公報、特開昭61-264006号公報)、アルキレンカーボネートを用いる方法(独特許第4020780号公報)等が知られている。また、架橋剤の混合や架橋反応時に架橋剤の分散性を向上させる目的で第三物質として不活性無機粉末を存在させる方法(特開昭60-163956号公報、特開昭60-2

55814号公報)、二価アルコールを存在させる方法(特開平1-292004号公報)、水とエーテル化合物とを存在させる方法(特開平2-153903号公報)、一価アルコールのアルキレンオキサイド付加物、有機酸塩、ラクタム等を存在させる方法(欧州特許第555692号公報)、リン酸を存在させる方法(特表平8-508517号公報)も知られている。

【0005】吸水性樹脂を含んだ種々の吸水性物品を製造する際には、吸湿性の高い樹脂を繊維基材に組み込む工程が必要である。近年のトレンドである吸水性樹脂を多量に使用し、より薄型化された衛生用品等の吸水性物品を製造する場合には、製品1枚当たりの樹脂の添加量が増大しているため、その作業環境、気候条件によっては効率よく安定な製造が出来ないという問題が大きくなってきた。すなわち特定湿度条件下にさらされた樹脂粒子に圧力がかかった場合に、粒子同士ブロッキング傾向を示すいわゆる加圧下のブロッキング率が大きい樹脂の場合には樹脂がホッパーやラインの途中でブロッキングを起こしやすく安定な操業が難しいという問題が大きくなってきた。

【0006】このような加圧下のブロッキング率は上記したような吸水性樹脂の表面近傍を架橋させることにより悪くなる傾向を示す場合があり、加圧下の吸水特性と相反する傾向もある。一般に樹脂のブロッキング性を解決するための後処理の手法としては、吸水性樹脂粉末と疎水性微粒子状シリカとを特定比率で混合した組成物

(特公昭61-17542号公報)、吸水性樹脂粉末に含水二酸化ケイ素、含水二酸化アルミニウム、含水二酸化チタン等の無機粉末を混合した組成物(特開昭59-80459号公報)、吸水性樹脂を特定のカチオン性界面活性剤で処理した後、無機物質または高融点有機化合物を混合する方法(特開昭61-69854号公報)、吸水性樹脂粉末にステアリン酸および無機粉末を混合する方法(特開昭63-105064号公報)、吸水性樹脂を特定のシリコン系界面活性剤で処理する方法(特開平7-165981号公報)等が知られている。

【0007】しかしこのようなブロッキング性の改善された樹脂は無加圧および加圧下の吸収倍率等の吸水諸特性のバランス、特に加圧下の吸収特性が低下し、樹脂濃度の高い吸収性物品において戻り量が増加する場合のあることが見出された。また一般に表面架橋工程に加えてこれらブロッキング性解決のための後処理工程が付与され、製造プロセスが複雑化するという問題もあった。

【0008】これらに加え、使用する表面架橋剤の安全性の問題がある。一般に架橋剤がエポキシ基等の反応性の高い基を有している低分子化合物の場合には比較的加圧下のブロッキング率は低く良好なものの架橋剤自体が皮膚刺激性を有しており、作業環境の問題に加え、衛生材料への応用を考えるとその樹脂中の残存量等のコントロールを厳密に行う必要があり、また残存量低減のため

にもプロセス上煩雑な操作が必要となる。また架橋剤が多価アルコール、アルキレンカーボネート等の場合には架橋剤自体の安全性は比較的高いものの、化合物によっては加圧下のブロッキング率が大きくなる傾向にあるものもあり、また架橋剤としての反応性も低いため、比較的高温長時間の反応が必要であり、架橋反応時に吸水性樹脂の劣化や物性の低下を引き起こす場合があった。

【0009】よって衛生材料に好ましく用いられる吸水性樹脂を得るため、性能上、プロセス上、安全上から満足のいく技術はこれまでになかったというのが実状である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、無加圧下の吸収倍率と加圧下の吸収倍率に優れ、衛生材料等に用いる場合に優れた吸収特性を示すことができ、また特別な後処理工程を設けることなくとも加圧下のブロッキング率も低く、オムツ等の吸収性物品に樹脂濃度を高くして組み込む場合にも作業性が良好な吸水剤の製造方法を提供することにある。および安全性に優れた新規な、吸水性樹脂の処理に特に適した架橋剤、および該架橋剤である特定の化合物で処理された、無加圧下の吸収倍率および加圧下の吸収倍率に優れ、衛生材料等に好適に用いられ、加圧下のブロッキング率にも優れた安全性の高い吸水剤を提供することにある。

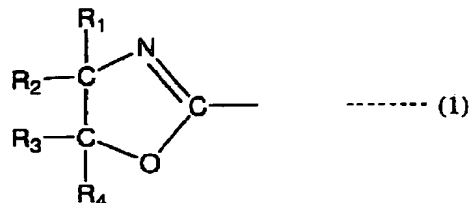
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは無加圧下および加圧下の優れた吸水特性、加圧下の低ブロッキング率の達成という観点から吸水剤を鋭意検討した結果、吸水性樹脂を特定の化合物で処理した場合に上記目的がことごとく解決できることを見出し本発明を完成させるに至った。

【0012】すなわち、請求項1に記載の吸水剤の製造方法は、吸水性樹脂に下記一般式(1)で表わされる構造単位を3個以上有するオキサゾリン化合物を混合、処理することを特徴としている。

【0013】

【化4】

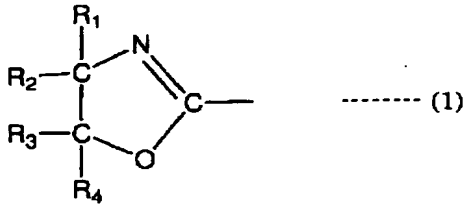


【0014】(式中R₁～R₄は別個に水素原子、アルキル基、芳香族基、ハロゲン基、置換アルキル基又は置換芳香族基を表す。)請求項4に記載の吸水性樹脂組成物は、酸性吸水性樹脂と塩基性オキサゾリン化合物よりなることを特徴としている。請求項5に記載の吸水性樹脂用架橋剤は下記一般式(1)で表わされる構造単位を

3個以上有する(共)重合体の水溶液または水分散液よりなることを特徴としている。

【0015】

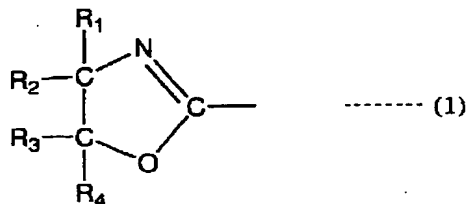
【化5】



【0016】(式中R₁～R₄は別個に水素原子、アルキル基、芳香族基、ハロゲン基、置換アルキル基又は置換芳香族基を表す。)請求項6に記載の吸水剤は、吸水性樹脂と下記一般式(1)で表わされる構造単位を3個以上有するオキサゾリン化合物よりなることを特徴としている。

【0017】

【化6】



【0018】(式中R₁～R₄は別個に水素原子、アルキル基、芳香族基、ハロゲン基、置換アルキル基又は置換芳香族基を表す。)請求項7に記載の吸水剤は、加圧下の吸収倍率が25(g/g)以上、加圧下のブロック率が20重量%以下であることを特徴としている。請求項8に記載の吸水剤は、オキサゾリン化合物で架橋処理された、無加圧下の吸収倍率が30(g/g)以上、加圧下の吸収倍率が25(g/g)以上であることを特徴としている。

【0019】請求項9に記載の衛生材料への応用は、請求項6～8に記載の吸水剤を用いることを特徴としている。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。本発明の吸水剤の製造に際して使用される吸水性樹脂は、無加圧下、イオン交換水中において50倍から1000倍という多量の水を吸収し、ヒドロゲルを形成する従来公知の樹脂である。好ましくはカルボキシル基を有するものであり、典型的にはアクリル酸及び/又はその塩(中和物)を主成分とする親水性単量体を重合・架橋することにより得られる。また、上記吸水性樹脂としては、該吸水性樹脂中の未架橋の水可溶成分が25重量%以下、好ましくは15重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下のものが用いられる。

【0021】これら吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸(塩)架橋体、澱粉-アクリロニトリルグラ

フト重合体の加水分解物、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体若しくはアクリルアミド共重合体の加水分解物またはこれらの架橋体、カルボキシル基含有架橋ポリビニルアルコール変性物、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体や、ポリエチレンイミンやポリアリルアミンなどのカチオン性ポリマーの架橋体等が挙げられるが、好ましくは、ポリアクリル酸(塩)架橋体が用いられる。この場合の塩としては、アクリル酸のアルカリ金属塩(例えば、Li塩、Na塩、K塩)、アンモニウム塩及びアミン塩等を例示することができる。上記吸水性樹脂は、その構成単位としてアクリル酸10モル%～100モル%およびアクリル酸塩90モル%～0モル%(但し、両者の合計量は100モル%とする)の範囲にあるものが好ましく、アクリル酸30モル%～100モル%およびアクリル酸塩70モル%～0モル%の範囲にあるものがより好ましく、特に、アクリル酸32モル%～60モル%およびアクリル酸塩68モル%～40モル%の範囲にあることが好ましい。なお、この比を中和率と呼ぶ。アクリル酸及び/又はその塩を主成分とする親水性単量体を重合して吸水性樹脂を得るに際しては、必要に応じて、これらアクリル酸又はその塩に併用して、アクリル酸以外の単量体を含有していてもよい。

【0022】アクリル酸(塩)以外の単量体としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、メタクリル酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸等のアニオン性不飽和単量体及びその塩;アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン等のノニオン性の親水基含有不飽和単量体;N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、及びこれらの四級塩等のカチオン性不飽和単量体等が挙げられる。これら単量体は、単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよい。

【0023】本発明において、アクリル酸(塩)以外の単量体を用いる場合には、該アクリル酸(塩)以外の単

量体は、主成分として用いるアクリル酸及びその塩との合計量に対して、好ましくは30モル%以下、より好ましくは10モル%以下の割合である。上記アクリル酸

(塩)以外の単量体を上記の割合で用いることにより、得られる吸水性樹脂の吸水特性がより一層向上すると共に、吸水性樹脂をより一層安価に得ることができる。

【0024】本発明で用いられる吸水性樹脂は、好ましくは生理食塩水で酸性を示すものである。この酸性を示す吸水性樹脂としては、重合体の官能基として酸基を有し、生理食塩水中でのpHが6.5以下、さらに好ましくは6.0以下の酸性を示すものであり、その酸基としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、リン酸基などが好ましく例示できる。なお、以下、pH6.5以下の酸性を示す吸水性樹脂について、適宜、単に「酸性吸水性樹脂」と呼ぶことがある。pHが6.5以下の酸性吸水性樹脂を得るには、用いる単量体の種類やモル比にもよるが、酸基含有単量体を重合し吸水性樹脂を得るに際して、重合前や重合時の酸基含有単量体や得られた重合体の中和を全く行わないか、あるいは、酸基を中和する割合を低く、いわゆる低中和にすることで、得られた吸水性樹脂のpHが6.5以下の酸性にすることが必要である。

【0025】本発明で用いられる吸水性樹脂は、所定の物性(特に加圧下吸収倍率および加圧下ブロッキング率)を達成するため、その樹脂のpHが酸性であることが好ましいが、特に、そのpHが6.0以下であることが好ましく、より好ましくは6.0~4.0、さらに好ましくは5.9~4.2、特に好ましくは5.8~4.8の範囲の吸水性樹脂が用いられる。樹脂のpHをかか

る範囲に保つように、吸水性樹脂を得るための重合に用いる単量体の種類やpH、さらには添加剤を調整すればよい。

【0026】本発明に用いられる吸水性樹脂を得るために、たとえば上述のアクリル酸又はその塩を主成分とする親水性単量体を重合するに際しては、バルク重合や沈殿重合を行うことが可能であるが、性能面や重合の制御の容易さから、上記親水性単量体を水溶液とすることによる水溶液重合又は逆相懸濁重合を行うことが好ましい。尚、上記親水性単量体を水溶液とする場合の該水溶液(以下、単量体水溶液と称する)中の単量体の濃度は、特に限定されるものではないが、10重量%~70重量%の範囲内が好ましく、20重量%~40重量%の範囲内がさらに好ましい。また、上記水溶液重合又は逆相懸濁重合を行う際には、水以外の溶媒を必要に応じて併用してもよく、併用して用いられる溶媒の種類は、特に限定されるものではない。

【0027】上記の重合を開始させる際には、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、 t -ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩

等のラジカル重合開始剤を用いることができる。さらに、これら重合開始剤の分解を促進する還元剤を併用し、両者を組み合わせることによりレドックス系開始剤とすることもできる。上記の還元剤としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の(重)亜硫酸(塩)、L-アスコルビン酸(塩)、第一鉄塩等の還元性金属(塩)、アミン類等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0028】これら重合開始剤の使用量は、通常0.001モル%~2モル%、好ましくは0.001モル%~0.1モル%である。これら重合開始剤の使用量が0.001モル%未満の場合には、未反応の単量体が多くなり、従って、得られる吸水性樹脂中の残存単量体量が増加するので好ましくない。一方、これら重合開始剤の使用量が2モル%を超える場合には、得られる吸水性樹脂中の水可溶成分量が増加するので好ましくない場合がある。

【0029】また、重合開始剤を用いる代わりに、反応系に放射線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を照射することにより重合反応の開始を行ってもよい。尚、上記重合反応における反応温度は、特に限定されるものではないが、20℃~90℃の範囲内が好ましい。また、反応時間も特に限定されるものではなく、親水性単量体や重合開始剤の種類、反応温度等に応じて適宜設定すればよい。本発明において用いられる吸水性樹脂としては、架橋剤を使用しない自己架橋型のものであってもよいが、一分子中に、2個以上の重合性不飽和基や、反応性基を有する内部架橋剤を共重合又は反応させたものがさらに好ましい。

【0030】これら内部架橋剤の具体例としては、例えば、N,N-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタアクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカン、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンイミン、グリシジル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0031】これら内部架橋剤は、単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよい。また、これら内部架橋剤は、反応系に一括添加してもよく、分割

添加してもよい。内部架橋剤を使用する場合には、得られる吸水性樹脂の吸水特性等を考慮して、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を必須に用いることが好ましい。

【0032】これら内部架橋剤の使用量は、前記親水性単量体に対して、0.005モル%~2モル%の範囲内であることが好ましく、0.01モル%~1モル%の範囲内であることがより好ましく、0.03~0.5モル%の範囲内とすることがさらに好ましく、0.06~0.3モル%の範囲内とすることが特に好ましい。上記内部架橋剤の使用量が0.005モル%よりも少ない場合、並びに、2モル%よりも多い場合には、所望の吸水特性を備えた吸水性樹脂が得られないおそれがある。

【0033】上記内部架橋剤を用いて架橋構造を吸水性樹脂内部に導入する場合には、上記内部架橋剤を、上記親水性単量体の重合時あるいは重合後、または重合、中和後に反応系に添加するようにすればよい。尚、上記重合に際しては、反応系に、炭酸(水素)塩、二酸化炭素、アゾ化合物、不活性有機溶媒等の各種発泡剤;澱粉・セルロース、澱粉・セルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)、ポリアクリル酸(塩)架橋体等の親水性高分子;各種界面活性剤;次亜

【0034】上記重合反応により得られた吸水性樹脂がゲル状である場合には、該吸水性樹脂は、通常乾燥され、必要により粉碎される。本発明に用いることのできる吸水性樹脂の含水率は特に限定されないが、通常1重量%以上400重量%以下程度、好ましくは含水率は1重量%以上40重量%未満、より好ましくは1重量%以上10重量%以下である。本発明のオキサゾリン化合物は吸水性樹脂内部への浸透性が制御されているため、従来困難であった高含水率の吸水性樹脂の表面架橋も可能である。

【0035】また本発明の製造方法に用いることのできる吸水性樹脂の粒径は、重合反応により得られた乾燥粉碎前のゲル状の、平均粒径が1000 μ mを越えるようなものも使用できるが、通常平均粒径が10 μ m~1000 μ m、好ましくは50 μ m~800 μ m、より好ましくは75 μ mを越えて600 μ m以下、特に好ましくは150 μ mを越えて600 μ m以下、最も好ましくは200~600 μ mのものである。さらに好ましくは吸水性樹脂中の微粉末(例えば150 μ m以下)の粒子は少ない方が好ましく、具体的には10重量%以下、さらには5重量%以下、特に1重量%以下であることが好ましい。このようにして得られた上記吸水性樹脂の粒子形状は、球状、破砕状、不定形状等特に限定されるものではないが、粉碎工程を経て得られた不定形破砕状のものが好ましく使用できる。

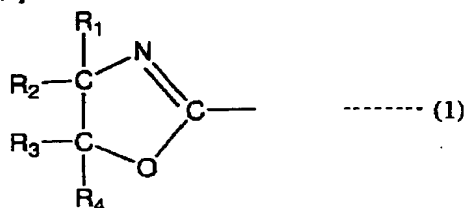
【0036】上記の方法により得られた吸水性樹脂の中で、無加圧下での生理食塩水に対する飽和吸収倍率が4

0g/g以上、さらには45g/g以上という高い値を示すものを用いることが、本発明の効果を顕著に表すので好ましいが、勿論、上記吸収倍率は目的に応じて適宜調整される。本発明は、上記の重合で得られた吸水性樹脂に特定のオキサゾリン化合物を混合し、処理することにより達成される。

【0037】本発明に用いることのできるオキサゾリン化合物は、下記一般式(1)で表わされる構造単位を3個以上有するもの、

【0038】

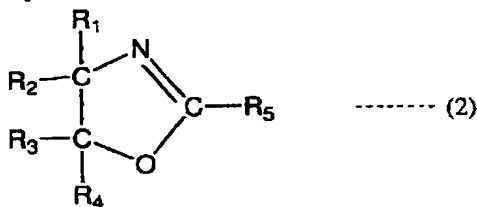
【化7】



【0039】(式中R₁~R₄は別個に水素原子、アルキル基、芳香族基、ハロゲン基、置換アルキル基又は置換芳香族基を表す。)である。これらのオキサゾリン化合物は水溶性のものが好ましく、さらに好ましくは重合体である。これらの好ましく用いられるオキサゾリン基を含む重合体は、付加重合性オキサゾリン(a)および必要に応じて用いる少なくとも1種の他のモノマー(b)を重合して得ることができる。付加重合性オキサゾリン(a)とは下記一般式(2)によって表されるものである。

【0040】

【化8】



【0041】(式中R₁~R₄は別個に水素原子、アルキル基、芳香族基、ハロゲン基、置換アルキル基又は置換芳香族基をあらわし、R₅は付加重合性不飽和結合をもつ非環状有機基である。)付加重合性オキサゾリン(a)の具体例としては2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン等を挙げることができ、これらの群より選ばれる1種または2種以上の混合物を使用することができる。なかでも2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが好ましい。

【0042】付加重合性オキサゾリン(a)の使用量は特に限定されるものではないが、オキサゾリン基を含む

重合体を得る際に使用する単量体混合物中5重量%以上、好ましくは10重量%以上、特に20重量%以上であることが好ましい。5重量%未満の量では吸水性樹脂の改質効果が劣り、加圧下の吸収倍率に優れたものが得られない場合がある。

【0043】本発明におけるオキサゾリン化合物として好ましく用いられるオキサゾリン基を含む重合体を得るために必要に応じて用いる少なくとも1種の他のモノマー(b)とはオキサゾリン基と反応せず、上記付加重合性オキサゾリン(a)と共重合可能な単量体であれば特に制限なく、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチルおよびその塩等の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸アンモニウム等の(メタ)アクリル酸塩類；(メタ)アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；エチレン、プロピレン等の α -オレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等の含ハロゲン α 、 β -不飽和単量体類；スチレン、 α -メチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム等の、 α 、 β -不飽和芳香族単量体類が挙げられ、これらの1種又は2種以上の混合物を使用することができる。

【0044】本発明におけるオキサゾリン化合物としては、上述のように、好ましくは重合体であり、特に好ましくは共重合体であるが、特に、本発明の目的をより達成するため、前記付加重合性オキサゾリンと(メタ)アクリル酸エステル、特にアクリル酸エステルとを含む単量体混合物を重合して得られる共重合体であることが好ましい。共重合体の場合、付加重合性オキサゾリンと他と単量体、好ましくは、(メタ)アクリル酸エステルの使用量は、それぞれ、共重合体を得る際に使用する全単量体(必要に応じ、他の単量体も含む)の合計量に対して、付加重合性オキサゾリンが5重量%以上、好ましくは5~95重量%、より好ましくは、20~80重量%、および、(メタ)アクリル酸エステルが0.25重量%以上、好ましくは、5~95重量%であることが好ましい。

【0045】また、本発明におけるオキサゾリン化合物の重量平均分子量は、1000~100万であることが好ましく、1万~50万であることがより好ましく、5万~20万であることが特に好ましい。重量平均分子量が1000を下回ると、吸水性樹脂内部への浸透性が高すぎて適切な表面架橋層を形成しにくく、また、安全性

や表面処理効果が低下するおそれがあり、100万を上回ると、吸水性樹脂内部への浸透性が低く、適切な表面架橋層を形成しにくいおそれがある。

【0046】本発明におけるオキサゾリン化合物として好ましく用いられるオキサゾリン基を含む重合体は一般に付加重合性オキサゾリン(a)および必要に応じて用いる少なくとも1種の他のモノマー(b)よりなる単量体混合物を、従来公知の重合法、たとえば水性媒体中での溶液重合等を行うことにより製造できる。この場合の水性媒体としては水と混和可能なものであれば特に制限はないが、例示すれば水、水と親水性溶媒との混合溶液が挙げられる。この場合の親水性溶媒としてはメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、メトキシ(ポリ)エチレングリコール等のエーテル類； ϵ -カプロラクタム、N、N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1,4-ジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサノール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコール又はそれらの誘導体等が挙げられこれらのうちの1種又は2種以上を用いることができる。

【0047】本発明で用いることができるオキサゾリン基を含む重合体は、上記以外の方法で製造してもよく、例えば、ニトリル基を有するポリマーを原料として合成する方法(参考として、特開平9-235320)や、ポリ(メタ)アクリル酸エステルから合成する方法(参考として、米国特許5705573)などが挙げられるが、勿論、これらの方法以外を用いてもよい。

【0048】本発明に用いることのできるオキサゾリン化合物は疎水性や水分散性であってもよいが、好ましくは水溶性を示すものであり、100gの水に対して室温で1g以上、さらには10g以上、特に50g以上溶解する水溶性オキサゾリン化合物が用いられる。好ましく用いられるオキサゾリン基を含む重合体の場合には、単

量体混合物中の親水性、特に水溶性を示す単量体の割合が通常 50 重量%以上、好ましくは 70 重量%以上である。ここでいう親水性単量体とはたとえば、付加重合性オキサゾリン (a) が例示でき、必要に応じて用いる少なくとも 1 種の他のモノマー (b) の中では (メタ) アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-アミノエチルおよびその塩、(メタ) アクリル酸ナトリウム、(メタ) アクリル酸アンモニウム等の (メタ) アクリル酸塩、(メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミド、スチレンスルホン酸ナトリウム等が例示できる。

【0049】本発明で吸水性樹脂に混合されるオキサゾリン化合物は塩基性であることが好ましく、吸水性樹脂より塩基性であることが好ましく、特にはその水中での pH が 7~14、さらには pH は 7~9、特に 8~9 の範囲が好ましい。また、オキサゾリン化合物との吸水性樹脂との pH の差は、1 以上が好ましく、より好ましくは 2 以上、特に好ましくは 2~7 の範囲で、オキサゾリン化合物が塩基性であることが好ましい。かかる、「酸性吸水性樹脂と塩基性オキサゾリン化合物よりなる吸水性樹脂組成物」は、本発明を達成する上で最も好ましい。用いるオキサゾリン化合物の pH がこの範囲から外れると、目的とする物性が達成されない。また、本発明で架橋剤として用いられるオキサゾリン化合物は水溶液または水分散液、好ましくは水溶液であることが好ましく、かかる目的とする pH とするため、必要により/また好ましくは pH 調整剤を加えてもよい。用いられる pH 調整剤は揮発性アミン、アンモニアや有機アミンなどが用いられる。なお、オキサゾリン化合物の水中 (イオン交換水中) での pH は、10~40 重量%程度の水溶液として測定される。これらオキサゾリン化合物の水中 (イオン交換水中) での pH は、モノマー組成だけでなく、重合開始剤 (やその pH)、添加剤 (やその pH) で適宜調整される。

【0050】本発明のオキサゾリン化合物はエポキシ基のように皮膚刺激性等を有さず、安全性にも優れたものである。また吸水性樹脂との反応性も比較的高く、迅速な架橋構造の形成が可能である。よって吸水性樹脂の内部等が劣化し、吸水特性を低下させるということもなく、本発明の吸水剤は無加圧下の吸収倍率、加圧下の吸収倍率ともに優れ、かつ該オキサゾリン化合物が吸水性樹脂の表面を改質することで、加圧下のブロッキング率を大きく改善できるものである。特に上記重合体を用いる場合、吸水性樹脂の表面に硬化皮膜を形成し、得られる吸水剤の耐衝撃性 (粉体輸送時などで、ドライの物性低下を押さえ)、耐吸湿流動性の向上に格段の効果を示す。

【0051】また本発明のオキサゾリン化合物は吸水性

樹脂の表面部分の架橋剤のみならず、上述した内部架橋剤としても好ましく用いることもできる。本発明の吸水剤は上記した吸水性樹脂を上記のオキサゾリン化合物と混合、処理することにより得られる。この場合オキサゾリン化合物の使用量は吸水性樹脂 100 重量部に対して 0.001~10 重量部程度が好ましく、0.01~5 重量部程度がより好ましく、0.05~3 重量部程度が特に好ましい。10 重量部を越える場合には、不経済となるばかりか、吸水剤における最適な架橋構造を形成する上で、オキサゾリン化合物の量が過剰となるため、好ましくない。さらに、オキサゾリン化合物の使用量が 0.001 重量部未満の場合には、吸水剤における加圧下吸収倍率等や、加圧下のブロッキング率の改良が小さい場合がある。

【0052】本発明のオキサゾリン化合物と吸水性樹脂との混合の際には水を用いるのが好ましい。水の使用量は、吸水性樹脂の種類や粒径、含水率等にもよるが、吸水性樹脂の固形分 100 重量部に対して、0 を越え、20 重量部以下が好ましく、0.5 重量部~20 重量部の範囲内がより好ましく、0.5 重量部~10 重量部の範囲内がさらに好ましい。

【0053】また、本発明のオキサゾリン化合物やその水溶液を吸水性樹脂と混合する際にはその混合性、反応性を高めるため溶媒として親水性有機溶媒や、第三物質を用いてもよい。親水性有機溶媒を用いる場合には、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、メトキシ (ポリ) エチレングリコール等のエーテル類；ε-カプロラクタム、N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサノール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコール類またはその誘導体等が挙げられ、これらのうちの 1 種または 2 種以上を用いることができる。

【0054】親水性有機溶媒の使用量は、吸水性樹脂の種類や粒径、含水率等にもよるが、吸水性樹脂の固形分100重量部に対して、20重量部以下が好ましく、0.1重量部～10重量部の範囲内がより好ましい。さらに、架橋剤や溶媒以外の第3物質として、混合性や物性改良のため、界面活性剤や不活性無機微粉末を用いてもよい。用いられる界面活性剤や不活性無機微粉末は、米国特許第5164459号公報、欧州特許第827753号公報、欧州特許第349240号公報、欧州特許第761241号公報などに例示される。

【0055】また、第三物質としては前述したような界面活性剤や不活性無機微粉末等に加えて欧州特許第0668080号公報に示された無機酸、有機酸、ポリアミノ酸等を存在させることによりオキサゾリンの反応がより迅速化し加圧下吸収倍率等の改質効果が大きく向上する場合があり好ましい。これらの無機酸、有機酸としては硫酸、リン酸、塩酸、クエン酸、グリオキシル酸、グリコール酸、グリセリンリン酸、グルタル酸、ケイ皮酸、コハク酸、酢酸、酒石酸、乳酸、ピルビン酸、フマル酸、プロピオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、マロン酸、酪酸、イソ酪酸、イミジノ酢酸、リンゴ酸、イセチオン酸、シトラコン酸、アジピン酸、イタコン酸、クロトン酸、シュウ酸、サリチル酸、没食子酸、ソルビン酸、グルコン酸、p-トルエンスルホン酸等が例示できる。用いられる吸水性樹脂のpHにもよるが、本発明でのオキサゾリン化合物での表面架橋には上記酸性化合物の併用が好ましく、その使用量は、吸水性樹脂に対して、好ましくは0～10重量部、より好ましくは0.1～5重量部の範囲で用いられる。

【0056】また本発明の効果を妨げない範囲で公知の表面架橋剤をさらに使用しても良い。これら公知の表面架橋剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1,4-ジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサノール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレ

ングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン等の多価アミン化合物や、それらの無機塩ないし有機塩（例えば、アジチニウム塩等）；2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；1,2-エチレンビスオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物；1,3-ジオキサソラン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキサソラン-2-オン、4,5-ジメチル-1,3-ジオキサソラン-2-オン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキサソラン-2-オン、4-エチル-1,3-ジオキサソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサソラン-2-オン、1,3-ジオキサソラン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキサソラン-2-オン、4,6-ジメチル-1,3-ジオキサソラン-2-オン、1,3-ジオキサソパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物、および、その多価アミン付加物（例えばハーキュレス製カイメン；登録商標）； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤；亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の水酸化物又は塩化物等の多価金属化合物等の公知の架橋剤が挙げられる。

【0057】吸水性樹脂とオキサゾリン化合物とを混合する際には、例えば、上記の親水性有機溶媒中に吸水性樹脂を分散させた後オキサゾリン化合物を混合してもよいが、溶媒、水、オキサゾリン化合物やその混合物を複数回に分けて添加してもよく、混合方法は特に限定されるものではない。種々の混合方法のうち、必要に応じて水および／または親水性有機溶媒に溶解させたオキサゾリン化合物を、吸水性樹脂に直接、噴霧若しくは滴下して混合する方法が好ましい。また、水を用いて混合する場合には、本発明の効果を妨げない範囲で水に不溶な微粒子状の粉体や、界面活性剤等を共存させてもよい。

【0058】吸水性樹脂と本発明のオキサゾリン化合物とを混合する際に用いられる混合装置は、両者を均一かつ確実に混合するために、大きな混合力を備えていることが好ましい。上記の混合装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュウ型混合機、流動型炉ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュウ型押出機等が好適であり高速攪拌型のものがより好ましい。

【0059】本発明で吸水性樹脂とオキサゾリン化合物とを混合した後に行う処理とはたとえば架橋反応を遂行させることをいうが、このためには一般に加熱処理することが好ましい。上記加熱処理温度は用いるオキサゾリ

ン化合物にもよるが、40℃以上250℃以下が好ましい。処理温度が40℃未満の場合には、均一な架橋構造が形成されず、従って、無加圧下の吸収倍率と加圧下の吸収倍率のバランスに優れた吸水剤を得ることができない場合がある。処理温度が250℃を越える場合には、吸水性樹脂の劣化を引き起こし、吸水剤の性能が低下する場合があり注意を要する。好ましくは80℃以上220℃以下、さらには100～200℃、特に120～190℃の範囲である。

【0060】また、前記で揮発性塩基を併用する場合、十分に加熱することで吸水性樹脂に加えた塩基を揮発させることが好ましい。上記の加熱処理は、通常の乾燥機または加熱炉を用いて行うことができる。上記の乾燥機としては、例えば、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、デスク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、赤外線乾燥機等が挙げられる。

【0061】上記の本発明の製造方法を用いれば、無加圧下の吸収倍率と加圧下の吸収倍率共に優れ、加圧下のブロッキング率にも優れ作業性が良好かつ安全性も高いものであるため、衛生材料等に用いる場合に吸水性樹脂の重量%（樹脂濃度）を高くしても優れた吸収特性を示す吸水剤が得られる。こうして得られた吸水剤は、オキサソリン化合物で表面架橋された、無加圧下の吸収倍率が30g/g以上、好ましくは35g/g以上であり、且つ、加圧下の吸収倍率が25g/g以上、好ましくは27g/g以上、特に好ましくは28g/g以上の吸水剤である。かかる吸水剤の平均粒径は、好ましくは、200～600μmであり、150μm以下の微粉量が10重量%以下であり、また、好ましくは、生理食塩水中のpHが6.0以下、より好ましくは6.0～4.0、さらにより好ましくは5.9～4.2、特に好ましくは5.8～4.2である。さらに、加圧下のブロッキング率は、好ましくは20重量%以下であり、より好ましくは10重量%以下、特に好ましくは実質0重量%である。

【0062】また、本発明は、加圧下の吸収倍率が25g/g以上、好ましくは27g/g以上、特に好ましくは28g/g以上の吸水剤であり、且つ、加圧下のブロッキング率が、20重量%以下であり、好ましくは10重量%以下、より好ましくは実質0重量%である吸水剤をも提供する。本発明はかかる吸水剤を用いた衛生材料をも提供する。

【0063】本発明の吸水剤を紙おむつなどの衛生材料に用いる場合、その樹脂濃度は好ましくは30～100重量%、さらには40～90重量%、特に50～80重量%という高濃度での吸収体に用いられる。また、吸収体の吸収コアは密度0.06～0.5g/cc、坪量0.01～0.20g/cm²の範囲に圧縮成形される。なお、用いられる繊維基材としては、親水性繊維、例えば、粉碎された木材パルプのエアレイドパッドの形

が好ましく、その他、コットンリンターや架橋セルロース繊維、レーヨン、綿、羊毛、アセテート、ビニロンなどを例示できる。本発明の吸水剤は、加圧下吸収倍率やブロッキング性、安全性に優れ、しかも、繊維との混合性に悪影響を与える無機微粉末を用いずとも吸湿流動性に優れているため、吸水剤と繊維基材の合計量に対する吸水性樹脂の重量比が30重量%以上と高い樹脂濃度の場合においても、作業性よく、均一に繊維と樹脂がブレンドされた吸収体を製造することができる。

【0064】また、本発明では、上記した各吸水剤にさらに消毒剤、消臭剤、抗菌剤、香料、各種の無機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類等を添加し、これにより、吸水剤に種々の機能を付与させることもできる。さらに、上述したように、上記吸水剤は、各種の吸収性物品、特に、薄型化の進む紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット等の吸収体に特に好適に用いることができる。

【0065】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、例中、特に断らない限り、「部」は「重量部」を示す。

<吸水剤の諸性能>

以下の方法で測定した。

(a) 無加圧下の吸収倍率

吸水性樹脂（吸水剤）0.2gを不織布製の袋（60mm×60mm）に均一に入れ、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）中に浸漬した。60分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250Gで3分間水切りを行った後、袋の重量W1（g）を測定した。また、同様の操作を吸水剤を用いないで行い、そのときの重量W0（g）を測定した。そして、これら重量W1、W0から、次式、

無加圧下の吸収倍率（g/g）＝（重量W1（g）－重量W0（g））／吸水剤の重量（g）

に従って無加圧下の吸収倍率（g/g）を算出した。

(b) 加圧下の吸収倍率

ステンレス400メッシュの金網（目の大きさ38μm）を底に融着させた内径60mmのプラスチックの支持円筒の底の網上に、吸水性樹脂（吸水剤）0.9gを均一に散布し、その上に吸水剤に対して、20g/cm²（1961Pa）の荷重を均一に加えることができるように計565gに調整された、外径が60mmよりわずかに小さく支持円筒との壁面に隙間が生じず、かつ上下の動きは妨げられないピストンと荷重をこの順に載置し、この測定装置一式の重量を測定する（Wa）。

【0066】直径150mmのペトリ皿の内側に直径90mmのガラスフィルターを置き、0.9重量%NaCl溶液をガラスフィルターの表面と同レベルになるように加える。その上に直径9cmのGF/Aガラスフィル

ター濾紙を載せ表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除く。上記測定装置一式を上記湿ったグラスフィルター濾紙上にのせ、液を荷重下で吸収させる。1時間後測定装置一式を持ち上げ取り除き、その重量を再測定する(Wb)。

【0067】加圧下の吸収倍率(g/g) = (Wb - Wa) / 0.9で求められる。

(c) 加圧下のブロッキング率

吸水剤(または吸水性樹脂) 5gを底面の直径60mmのポリプロピレンカップの底に均一に散布し、あらかじめ25℃、相対湿度80%に調整した恒温恒湿器にすばやく入れ、1時間放置する。その後、1.0psi (6.89×10³ Pa)の荷重を1分かけた後、吸水剤を直径7.5cm、JIS目開き2000μm(AS TM. No. 10 mesh)のJIS標準ふるいを通す。軽く振動を与えたのちにふるいを通過せず、網の上に残留したブロック状吸水剤の重量(W1)およびふるいを通過した吸水剤の重量(W0)を測定する。以下の式に基づいて加圧下のブロッキング率を算出する。この値が小さいものほど、吸湿した樹脂に圧力がかかっても

ブロッキングをおこしにくい傾向を示す。

【0068】加圧下のブロッキング率(%) = W1 / (W1 + W0) × 100

(d) 吸水性樹脂のpH/架橋剤のpH

吸水性樹脂1.0gを100gの生理食塩水(温度23±2℃)に分散させ、スターラーで30分攪拌して膨潤ゲルの分散液のpHを測定した。なお、pHは、pHメータ(ガラス電極式水素イオン濃度計、堀場製作所社製)で測定した。

(参考例1) 単量体成分としてのアクリル酸の部分中和物(中和率60モル%)の33重量%水溶液5500部に、内部架橋剤としてのポリエチレングリコールジアクリレート(n=8)4.0重量部を溶解させて反応液とした。次に、この反応液を窒素ガス雰囲気下で、30分間脱気した。

【0069】次いで、シグマ型羽根を2本有するジャケット付きステンレス製双碗型ニーダーに蓋を付けた反応器に上記反応液を供給し、反応液を30℃に保ちながら上記反応器内を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、重合開始剤としての過硫酸アンモニウム2.4部、及び重合開始剤の分解を促進する還元剤としてのL-アスコルビン酸0.12部を添加したところ、凡そ1分後に重合が開始した。そして、30℃~80℃で重合を行い、重合を開始して60分後に粒径約1mmに細分化された含水ゲル状重合体を取り出した。

【0070】得られた含水ゲル状重合体を目開き300μmの金網上に広げ、150℃で90分間熱風乾燥した。次いで、乾燥物を振動ミルを用いて粉碎し、さらに目開き500μmおよび150μmのJIS標準ふるい網で分級することにより平均粒径が370μmで、15

0μm未満の粒子の割合が0.5重量%の不定型破砕状の吸水性樹脂(1)を得た。吸水性樹脂(1)のpHは約5.7であった。

(参考例2) 単量体成分として中和率75モル%のアクリル酸部分中和物を用いた他は参考例1と同様の操作を行ない、平均粒径が400μmで、150μm未満の粒子の割合が1.0重量%の不定型破砕状の吸水性樹脂

(2)を得た。吸水性樹脂(2)のpHは約6.1であった。

(参考例3) 単量体成分として中和率60モル%で濃度37重量%のアクリル酸部分中和物水溶液5500部を用いた他は参考例1と同様の操作を行ない、平均粒径が400μmで、150μm未満の粒子の割合が1.0重量%の不定型破砕状の吸水性樹脂(3)を得た。吸水性樹脂(3)のpHは約5.5であった。

(実施例1) 参考例1で得られた吸水性樹脂(1)100重量部に対し、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン/アクリル酸エチル/メタクリル酸エチル/アクリル酸モノメトキシポリエチレングリコール=50/2/28/20重量%(水溶液としてのpH=8~9、重量平均分子量約7万)であるオキサゾリン化合物(共重合体)0.8重量部、水20重量部、イソプロパノール8重量部よりなる処理剤水溶液を混合した。得られた混合物を185℃で60分間加熱処理することにより、吸水剤(1)を得た。表1に示すように、吸水剤(1)の無加圧下の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、加圧下のブロッキング率はそれぞれ31(g/g)、27(g/g)、0%であった。

【0071】

【表1】

	吸水剤	無加圧下 吸収倍率 (g/g)	加圧下 吸収倍率 (g/g)	加圧下 ブロッキング率 (%)
実施例	(1)	31	27	0
	(2)	36	28	0
	(3)	36	26	0
	(4)	37	25	0
	(5)	43	25	33
	(6)	44	21	83
	(7)	44	21	83
	(8)	36	34	99
	(9)	30	28	24
	(10)	35	27	15
	(11)	36	26	11
	(12)	36	22	3
	(13)	34	27	0
	(14)	34	26	0
	(15)	34	26	0
比較例	(1)	32	26	99
	(2)	34	27	56
	(3)	55	8	52

【0072】(実施例2) 参考例1で得られた吸水性樹脂(1)100重量部に対し、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン/アクリル酸エチル/メタクリル酸エチル/アクリル酸モノメトキシポリエチレングリコール=

50/2/28/20重量% (水溶液としてのpH=8~9、重量平均分子量約7万)であるオキサゾリン化合物 (共重合体) 0.8重量部、水10重量部、イソプロパノール8重量部よりなる処理剤水溶液を混合した。得られた混合物を185℃で60分間加熱処理することにより、吸水剤 (2) を得た。表1に示すように、吸水剤 (2) の無加圧下の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、加圧下のブロッキング率はそれぞれ36 (g/g)、28 (g/g)、0%であった。

(実施例3) 参考例2で得られた吸水性樹脂 (2) 100重量部に対し、硫酸10重量部、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン/アクリル酸エチル/メタクリル酸エチル/アクリル酸モノメトキシポリエチレングリコール=50/2/28/20重量% (水溶液としてのpH=8~9、重量平均分子量約7万)であるオキサゾリン化合物 (共重合体) 2重量部、水8重量部、イソプロパノール8重量部よりなる処理剤水溶液を混合した。得られた混合物を180℃で60分間加熱処理することにより、吸水剤 (3) を得た。表1に示すように、吸水剤 (3) の無加圧下の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、加圧下のブロッキング率はそれぞれ36 (g/g)、26 (g/g)、0%であった。

(実施例4) 実施例3において硫酸を用いない他は同様の操作を行い吸水剤 (4) を得た。表1に示すように、吸水剤 (4) の無加圧下の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、加圧下のブロッキング率はそれぞれ37 (g/g)、25 (g/g)、0%であった。硫酸を使用しないと、すなわち、吸水性樹脂のpHが高いと加圧下吸収倍率がやや低い事が分かった。

(実施例5) 参考例2で得られた吸水性樹脂 (2) を300~600 μ mに分級した後、樹脂100重量部に対して、さらに、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン/アクリル酸エチル/メタクリル酸エチル=85/5/10重量% (水溶液としてのpH=8~9、重量平均分子量約10万)であるオキサゾリン化合物 (共重合体) 0.8重量部、水を10重量部、イソプロパノールを8重量部からなる混合液を添加して、さらに185℃で60分間加熱して、吸水剤 (5) を得た。表1に示すように、吸水剤 (5) の無加圧下の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、加圧下のブロッキング率はそれぞれ43 (g/g)、25 (g/g)、33%であった。

(実施例6) 実施例5において、オキサゾリン共重合体0.8重量部に代えて、ポリイソプロペニルオキサゾリン (重量平均分子量約5万) 0.8重量部とする以外は同様に行ない、吸水剤 (6) を得た。表1に示すように、吸水剤 (6) の無加圧下の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、加圧下のブロッキング率はそれぞれ44 (g/g)、21 (g/g)、83%であった。オキサゾリン共重合体を用いる実施例5の場合に比べて、オキサゾリンホモポリマーでは加圧下吸水倍率やブロッキング率が

やや劣っていた。

(実施例7) 実施例5において、オキサゾリン共重合体の使用量を0.2重量部/水を3重量部/イソプロパノールを1重量部とする以外は同様に行ない、吸水剤

(7) を得た。表1に示すように、吸水剤 (7) の無加圧下の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、加圧下のブロッキング率はそれぞれ44 (g/g)、21 (g/g)、83%であった。この様にオキサゾリン共重合体0.8重量部用いる実施例5の場合に比べて、0.2重量部では加圧下吸水倍率やブロッキング率がやや劣っていた。

(実施例8) 実施例7において、処理剤にさらに架橋剤としての1,4-ブタンジオールを1重量部を加える以外は同様に行ない、吸水剤 (8) を得た。表1に示すように、吸水剤 (8) の無加圧下の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、加圧下のブロッキング率はそれぞれ36 (g/g)、34 (g/g)、99%であった。多価アルコールを架橋剤として併用すると、さらに加圧下吸収倍率が向上したが、ブロッキング率がやや劣っていた。

(実施例9) 参考例3で得られた吸水性樹脂 (3) 100重量部に対して、さらに、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン/アクリル酸エチル/メタクリル酸エチル=85/5/10重量% (水溶液としてのpH=8~9、重量平均分子量約10万)であるオキサゾリン化合物 (共重合体) 0.8重量部、水を10重量部、イソプロパノールを8重量部からなる混合液を添加して、さらに185℃で60分間加熱して、吸水剤 (9) を得た。表1に示すように、吸水剤 (9) の無加圧下の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、加圧下のブロッキング率はそれぞれ30 (g/g)、28 (g/g)、24%であった。

(実施例10) 参考例3で得られた吸水性樹脂 (3) 100重量部に対して、さらに、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン/アクリル酸エチル/メタクリル酸エチル/アクリル酸モノメトキシポリエチレングリコール=50/2/28/20重量% (水溶液としてのpH=8~9、重量平均分子量約10万)であるオキサゾリン化合物 (共重合体) 0.4重量部、水を20重量部、界面活性剤Tween-60 (登録商標、花王 (株) 社製ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート) を0.3重量部からなる混合液を添加して、さらに150℃で60分間加熱して、吸水剤 (10) を得た。表1に示すように、吸水剤 (10) の無加圧下の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、加圧下のブロッキング率はそれぞれ35 (g/g)、27 (g/g)、15%であった。

(実施例11) 実施例10において、オキサゾリン化合物0.4重量部を含む混合液における水を10重量部、界面活性剤Tween-60 (花王 (株) 社製) を0.1重量部に変更する以外は実施例10と同様に、混合液を添加しさらに加熱して、吸水剤 (11) を得た。表1に示すように、吸水剤 (11) の無加圧下の吸収倍率、

加圧下の吸収倍率、加圧下のブロッキング率はそれぞれ 36 (g/g)、26 (g/g)、11%であった。水の量が 10 重量部ではやや加圧下吸収倍率が低下した。

(実施例 12) 実施例 10 において、オキサゾリン化合物 0.4 重量部を含む混合液における水を 5 重量部、界面活性剤 Tween-60 (花王 (株) 社製) を 0.1 重量部に変更する以外は実施例 10 と同様に、混合液を添加しさらに加熱して、吸水剤 (12) を得た。表 1 に示すように、吸水剤 (12) の無加圧下の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、加圧下のブロッキング率はそれぞれ 36 (g/g)、22 (g/g)、3%であった。水の量が 5 重量部ではやや加圧下吸収倍率が低下した。

(実施例 13) 参考例 3 で得られた吸水性樹脂 (3) 100 重量部に対して、さらに、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン/アクリル酸エチル/メタクリル酸エチル/アクリル酸モノメトキシポリエチレングリコール=50/2/28/20 重量% (水溶液としての pH=8~9、重量平均分子量約 10 万) であるオキサゾリン化合物 (共重合体) 2 重量部、イソプロピルアルコールを 5 重量部、ポリプロピレングリコール (分子量 700) を 0.5 重量部からなる混合液を添加した吸水性樹脂に、さらに水 50 重量部を追加添加し、次いで、150℃で 3 時間加熱して吸水剤 (13) を得た。表 1 に示すように、吸水剤 (13) の無加圧下の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、加圧下のブロッキング率はそれぞれ 34 (g/g)、27 (g/g)、0%であった。この様にオキサゾリン化合物 (共重合体) では多量に水を使用しても物性が低下せず、含水ゲルにも好適に使用できることが分かる。

(実施例 14) 実施例 13 において、水の使用量を 100 重量部とする以外は同様に混合液を添加し、さらに同様に加熱処理することで吸水剤 (14) を得た。表 1 に示すように、吸水剤 (14) の無加圧下の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、加圧下のブロッキング率はそれぞれ 34 (g/g)、26 (g/g)、0%であった。実施例 13 同様、オキサゾリン化合物 (共重合体) では多量に水を使用しても物性が低下しないことが分かる。

(実施例 15) 実施例 1 において、吸水性樹脂 (1) 100 重量部に対して、オキサゾリンエマルジョン (ブチルアクリレート/スチレン/ジビニルベンゼン/イソプロペニルオキサゾリン=79.4/0.5/0.1/2

0 の重量比) を 2 重量部/水を 20 重量部/界面活性剤 Tween-60 を 0.3 重量部で混合した後、さらに実施例 1 と同様に加熱処理して、吸水剤 (15) を得た。表 1 に示すように、吸水剤 (15) の無加圧下の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、加圧下のブロッキング率はそれぞれ 34 (g/g)、26 (g/g)、0%であった。

(比較例 1) 参考例 2 で得られた吸水性樹脂 (2) 100 重量部に、グリセリン 1 重量部、水 3 重量部と、イソプロピルアルコール 1 重量部とからなる処理剤を混合した。上記の混合物を 210℃で 40 分間加熱処理することにより比較用吸収剤 (1) を得た。表 1 に示すように、この比較用吸収剤 (1) の無加圧下の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、加圧下のブロッキング率はそれぞれ 32 (g/g)、26 (g/g)、99%であった。

(比較例 2) 参考例 2 で得られた吸水性樹脂 (2) 100 重量部に、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.1 重量部、水 3 重量部と、イソプロピルアルコール 1 重量部とからなる処理剤を混合した。上記の混合物を 210℃で 40 分間加熱処理することにより比較用吸収剤 (2) を得た。表 1 に示すように、この比較用吸収剤 (2) の無加圧下の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、加圧下のブロッキング率はそれぞれ 34 (g/g)、27 (g/g)、56%であった。

(比較例 3) 実施例 1 において中和率 98% の塩基性吸水性樹脂 (pH=7.7) を用いる以外は実施例 1 と同様にしない、比較用吸収剤 (3) を得た。表 1 に示すように、この比較用吸収剤 (3) の無加圧下の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、加圧下のブロッキング率はそれぞれ 55 (g/g)、8 (g/g)、52%であった。

【0073】塩基性吸水性樹脂では、同じオキサゾリン化合物を用いても、加圧下吸収倍率や加圧下ブロッキング率が改善されにくいことがわかった。

【0074】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、無加圧下の吸収倍率と加圧下の吸収倍率および、加圧下のブロッキング率に優れた樹脂を、安全性の高い処理剤を用いて、簡便なプロセスで得ることができる。本発明の吸水剤は衛生材料等に用いる場合に吸水性樹脂の重量% (樹脂濃度) を高くしても優れた吸収特性を示すことができる。

フロントページの続き。

(51) Int. Cl.⁷
C08L 39/00
101/14
// A61F 13/53
13/49

識別記号

F I
C08L 39/00
101/14
A61F 5/44
C07D263/12

テーマコード (参考)

H

13/46
5/44
A61L 15/60
C07D263/12
263/16

263/16
A41B 13/02
A61F 13/18

D
307 A

- (72) 発明者 中村 将敏
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内
- (72) 発明者 石崎 邦彦
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内